

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-357854  
(P2001-357854A)

(43) 公開日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	4/66	H 0 1 M 4/66	A 5 H 0 1 7
	4/02	4/02	B 5 H 0 2 9
	4/62	4/62	Z 5 H 0 5 0
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-176417(P2000-176417)

(22) 出願日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 筒江 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 小西 始

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

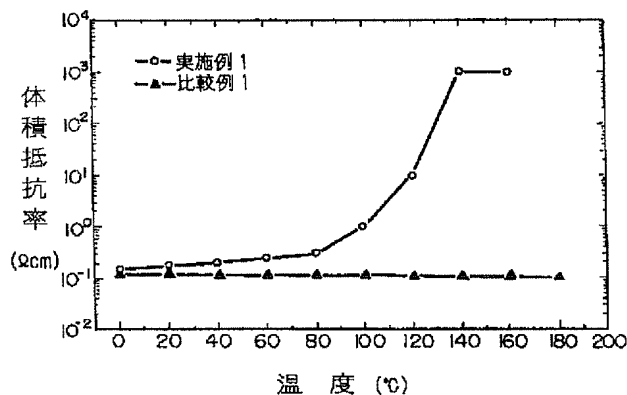
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 体積エネルギー密度の低下やコストの増大を引き起こすことなく、過充電時の安全機能および集電体と活物質との密着性に優れた非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 結晶性熱可塑性樹脂と導電剤と結着剤からなる導電層を集電体上に被覆し、所定温度を超えると抵抗値が増大する正温度係数抵抗体機能を有する集電体を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、非水電解液から基本構成される非水系二次電池であって、前記正極および／または負極の集電体が、温度上昇と共に抵抗値が増加する正温度係数抵抗体の機能を有する結晶性熱可塑性樹脂、導電剤及び結着剤を含む導電層にて被覆されてなり、前記導電層の厚さが0.1  $\mu\text{m}$ ～5.0  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 結晶性熱可塑性樹脂は、融点が100℃～120℃にあるオレフィン系樹脂であり、前記導電層にて被覆された集電体の体積抵抗率が所定温度を超えると100  $\Omega\text{cm}$ 以上になる請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項3】 結着剤がポリフッ化ビニリデン樹脂である請求項1記載の非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水系二次電池に関するもので、詳しくは過充電時の安全機能および活物質層との結着性機能を有する集電体を備えた非水系二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】携帯電話やノートパソコンなどの情報端末は、小型、軽量、薄型化の傾向が年々強くなっており、その電源である電池においても小型、軽量、薄型化の要望が強まっている。こうした時流の中で、特にリチウムイオン二次電池は、従来の鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等の水溶液系二次電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため注目されている。

【0003】しかし、リチウムイオン二次電池は、集電体上に活物質層を塗着、乾燥、圧延、所定寸法に切断した後、渦巻き状に捲回または積層したりする組立工程において、活物質の集電体からの剥離や脱落に伴う集電性能の低下が課題となっている。この課題に対し、例えば特開昭63-121265号公報には、集電体上に導電性フィラーと結着剤からなる導電性塗膜を形成することが、特開平4-14756号公報、特開平11-329448号公報には、集電体表面を粗面化することが開示されている。

【0004】一方、薄型化の方法としては、電解質を保持するセパレータ材料にポリマーを用いたリチウムポリマー二次電池が、特表平8-507407号公報に開示されており、ポリマーとしてフッ化ビニリデン(VDF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)の共重合体P(VDF-HFP)を用い、ポリマーと正極、負極を熱融着により一体化させることを特徴としている。

【0005】しかしながら、このリチウムポリマー二次電池は正極および負極に電池容量に寄与しない多量のポリマーを含有しているため、リチウムイオン二次電池と

比較して電池容量が低い。このためリチウムポリマー二次電池の容量を高めるには、一体化が可能な範囲で極板中のポリマー量を低減する必要があるが、ポリマー量を低減すると活物質層と集電体との結着性が低下し接触抵抗が増大するという課題が生じる。この課題に対して、例えば、USP5554459号公報に、集電体表面の絶縁化物を除去し、付着性の導電性ポリマー組成で結着した金属集電体を用いる方法や、ポリマーであるP(VDF-HFP)に導電性物質を加えたものを集電体表面の絶縁化物を除去した後、被覆する方法が開示されている。

【0006】このように電池の性能が向上し高エネルギー密度化が進むと、これに伴って電池の安全性の確保が大きな課題となり、例えば正温度係数抵抗体(以下、PTC素子という)等の安全部品を電池に取り付けることで、異常発熱や過電流によって、PTC素子の抵抗が急激に上昇し、回路を実質的に切断することにより、電池の安全を確保している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような安全部品の電池への取り付けは、熱の遅延による応答不良を招いたり、安全部品の重量およびスペース分だけ、電池パックとしてのエネルギー密度の低下を招くだけでなく、材料コストの増大を招く。

【0008】そこで、特開平11-329503号公報には、正極、負極、非水電解液のいずれかに正温度係数抵抗体(以下、PTC)の特性を持たせることが開示されている。しかしながら、これらにPTC特性を付与するには、電池容量に寄与しない多量の添加物を加える必要があり、エネルギー密度が低下し好ましくない。

【0009】一方、特開平10-241665号公報には、集電体にPTC特性を有する電子伝導性材料を接合する方法も記載されているが、電子伝導性材料の厚みが50  $\mu\text{m}$ と厚い為に、電池全体としてのエネルギー密度が低下し好ましくない。

【0010】そこで、本発明はエネルギー密度の低下やコスト増加を伴うことなく、このような非水系二次電池の安全機能及び集電体と活物質層との結着性に優れた高性能な非水系二次電池を提供することを主たる目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するための本発明は、正極と、負極と、非水電解液からなる非水系二次電池において、前記正極および／または負極の集電体が、温度上昇に伴って抵抗値が増大する正温度係数抵抗体(PTC素子)としての機能を有する結晶性熱可塑性樹脂に加え、導電剤及び結着剤を含む導電層にて被覆されてなり、この導電層の厚さを0.1  $\mu\text{m}$ ～5.0  $\mu\text{m}$ に設定した非水系二次電池を提供するものである。さらに好ましくは結晶性熱可塑性樹脂、導電剤及び

結着剤からなる導電層にて被覆された集電体の抵抗値が100Ωcm以上に上昇する正温度係数抵抗体を有する非水系二次電池である。

【0012】電池内の温度が、結晶性熱可塑性樹脂の融点を超えると、結晶性熱可塑性樹脂が体積膨張して、導電層中に分散している導電剤同士の接触を引き剥がすために導電性が低下する。その結果、電池を過充電した時の発熱により、電池内部温度が結晶性熱可塑性樹脂の融点に達した時、導電性塗膜の抵抗が急上昇し、集電体と活物質層の間の電流が遮断される。

【0013】また、導電剤と結着剤を有しているので、活物質層の集電体からの剥離や脱落防止機能も有しており、特に正極、負極に電解液を吸収保持するポリマーを用いたリチウムポリマー電池の場合には効果的である。

【0014】以上のように、本発明に係る非水系二次電池によれば、正極および/または負極の集電体が正温度係数抵抗体機能を有することで、電池の発熱時に集電体部の抵抗が増大し、電流を遮断することで、電池の破裂や発火を回避することができるとともに、活物質層との結着性機能にも優れている。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図を用いて説明する。

【0016】なお、以下では、本発明の非水系二次電池の実施の形態の一例としてリチウムポリマー電池を取り上げるが、リチウムポリマー電池以外の非水系二次電池にも適用可能である。

【0017】図1、図2、図3はそれぞれ本発明の非水系二次電池に用いられる正極の断面図、負極の断面図、構成断面図である。正極1は、正極活物質層4と正極活物質層に埋設した正極集電体5から構成される。負極2も同様に負極活物質層7と負極活物質層に埋設した負極集電体8から構成される。ポリマー電解質3は、正極板と負極板との間に配設され、熱溶着法により正極、負極と一体化され、図3に示すような構成断面図になる。

【0018】正極集電体5はアルミニウム製の箔、パンチングメタルおよびエキスパンドメタルからなり、表面にはアセチレンブラックに代表されるカーボンブラックまたはグラファイト等の炭素系導電剤と結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)およびポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂等の正温度係数抵抗体機能を有する結晶性熱可塑性ポリオレフィン樹脂からなる導電層6が塗布されている。

【0019】負極集電体8は銅あるいはニッケル製の箔、パンチングメタルおよびエキスパンドメタルからなり、表面にはアセチレンブラックに代表されるカーボンブラックまたはグラファイト等の炭素系導電剤と結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)、およびポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂等の正温度係数抵抗体機能を有する結晶性熱可塑性ポリオレフィン樹脂から

なる導電層9が塗布されている。

【0020】前記導電層を集電体上に形成する方法としては、例えばアセチレンブラックとポリエチレンをPVDFのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液中に分散させたものを集電体上に塗布した後、溶剤のNMPを乾燥除去する。

【0021】上記導電層では、結晶性熱可塑性樹脂と導電剤が均一に分散しており、結着剤が塗膜の骨格を形成し、導電剤が網目状に導電経路を形成している。ところが、上記結晶性熱可塑性樹脂は、その融点を超えると急激に膨張する性質を有するもので、導電層の温度が、結晶性熱可塑性樹脂の融点を超えると、導電性塗膜中に均一に分散した結晶性熱可塑性樹脂が急激に体積膨張して、導電性塗膜中の導電性炭素粉末同士の電氣的接触を引き離し、導電経路が分断されるため、抵抗が急激に上昇する性質を発現する。この性質により、電池の過充電による発熱により、電池温度が結晶性熱可塑性樹脂の融点を超えると、活物質層と集電体の間の抵抗が急上昇し、電流が遮断されるようになる。

【0022】前記正極活物質層および負極活物質層は、例えばアセトンなどの有機溶剤中に活物質、導電剤、ポリマー、可塑剤を混合してなるペーストを、前記導電層を形成した集電体に直接塗工した後、溶剤を乾燥除去して作製する。また、前記ポリマー電解質は、アセトンなどの有機溶剤中にポリマー、可塑剤を混合してなるペーストを、例えばポリエステル製のフィルム上に塗工した後、溶剤を乾燥除去して作製する。

【0023】ここで、正極合剤層に用いられる活物質としては $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ )等のリチウム含有金属酸化物や金属硫化物が挙げられる。ポリマーとしてはPVDF、あるいはポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体P(VDF-HFP)が好ましく用いられる。また、導電剤としてはアセチレンブラック、グラファイト、炭素繊維等の炭素系導電剤が挙げられる。

【0024】一方、負極合剤層に用いられる活物質としては、リチウムを吸蔵放出可能なグラファイト、カーボンブラック、活性炭等の炭素材料や、リチウム金属、リチウム合金等が挙げられる。ポリマーとしては、PVDF、あるいはP(VDF-HFP)が好ましく用いられる。また、導電剤としてはアセチレンブラック、グラファイト、炭素繊維等の炭素系導電剤が挙げられる。

【0025】上述した正極、負極、セパレータを積層一体化した構成電池を、キシレン中に浸漬し、可塑剤のDBPを抽出除去し、キシレンを乾燥した後、非水電解液を注入し、電池を作製する。

【0026】ここで、本発明の非水系二次電池に用いられる非水電解液は、電解質を非水溶媒中に溶解したものである。電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩が用いられる。一方、

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ビニレンカーボネート等の非水溶媒を単独および数種類混合したものが用いられる。

【0027】なお、本発明の非水系二次電池は、上述の正極、負極、セパレータ、非水電解液を適宜組み合わせで構成されるもので、電池自体の形状は、シート状、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等任意の形状に適用できる。

【0028】

【実施例】本発明を実施例、比較例を用いて更に詳しく説明する。

【0029】（実施例1）ポリフッ化ビニリデン（PVDF）のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液（固形分量13%）270gに融点110℃の結晶性ポリエチレン樹脂35gとアセチレンブラックの炭素系導電剤30gを加え、プラネタリーミキサーで混練し、さらにNMPを440g加えて希釈し導電性ペーストを調整する。このペーストをガラス板上に塗布、乾燥し導電層を形成したところ、体積抵抗率は0.15Ωcmであった。

【0030】（実施例2）実施例1で調整した導電性ペーストをダイコーターあるいはグラビアコーターでアルミニウム製および銅製のエキスパンドメタルの両面に均一に塗布、乾燥し、厚さ0.5μmの導電層を被覆形成させた集電体を作製した。一方、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体P（VDF-HFP）710gをアセトン11300gに溶解した溶液と、コバルト酸リチウム10000g、アセチレンブラック530g、フタル酸ジブチル（DBP）1100gを混合して正極用ペーストを調整し、これを前記導電層を被覆形成したアルミニウム集電体の両面にダイコーターで塗布、乾燥した後、ロールプレスで圧延し正極板を作製する。同様にP（VDF-HFP）350gをアセトン3210gに溶解した溶液と、球状黒鉛2450g、炭素繊維200g、DBP540gを混合して負極用ペーストを調整し、これを前記導電層を被覆形成した銅集電体の両面にダイコーターで塗布、乾燥した後、ロールプレスで圧延し負極板を作製する。また、P（VDF-HFP）280gをアセトン1440gに溶解し、DBP280gを添加した混合溶液を調整し、これをポリエステルフィルム上にダイコーターで塗工しポリマー電解質シートを作製する。これら、正極、負極、電解質シートを図3に示すように積層し、加熱ローラーに通して一体化し構成電池を作製する。

【0031】上記の一体化した構成電池をキシレン中に浸漬し、DBPを抽出除去し、真空乾燥の後、電解液を含浸し、アルミニウム製ラミネートフィルム袋に挿入、封口し、公称容量500mAhの本発明の電池を得た。

ここで、電解液はLiPF<sub>6</sub>をエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶液に溶解したものをを用いた。

【0032】（実施例3）実施例2と同様にして、厚さ5.0μmの導電性被覆の集電体を有する実施例3の電池を作製した。

【0033】（比較例1）ポリフッ化ビニリデン（PVDF）のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液（固形分量13%）540gにアセチレンブラック、グラファイト等の炭素系導電剤30gを加え、プラネタリーミキサーで混練し、さらにNMPを220g加えて希釈し導電性ペーストを調整する。このペーストをドクターブレードでガラス板上に塗布、乾燥し導電層を形成したところ、体積抵抗率が0.13Ωcmであった。

【0034】（比較例2）比較例1で調整した導電性ペーストを用いた以外は、実施例2と同様にして、厚さ0.5μmの導電性被覆の集電体を有する比較例2の電池を作製した。

【0035】（比較例3）比較例2の電池に、正温度係数抵抗体機能を有する安全部品を直列に接続し、これをアルミニウム製ラミネート袋の外部にテープで固定し、比較例3の電池とした。

【0036】（比較例4）実施例2と同様にして、厚さ25μmの導電性被覆の集電体を有する比較例4の電池を作製した。

【0037】（正温度係数抵抗体機能の評価）実施例1および比較例1で作製した導電層塗膜の体積抵抗率の温度依存性を、4探針法を用いて測定した結果を図4に示す。図4より明らかなように、比較例1の導電層は温度上昇に伴い、僅かに体積抵抗率が低下する傾向を示す一方、本発明の導電層は100℃以上で急激な抵抗上昇を示し、100Ωcm以上に上昇することが分かる。

【0038】（集電体と活物質層との結着性）実施例2、実施例3、比較例2、比較例3および比較例4の正極板の単位面積あたりの活物質重量を塗着乾燥直後に測定し、ロールプレス、切断、打ち抜き等の加工をし、電池に組立てる直前にさらに測定し、下記の式により活物質脱落率を求めた。

活物質脱落率(%) = (塗着乾燥後活物質質量 - 組立て前活物質質量) / 塗着乾燥後活物質質量 × 100

【0039】実施例2、実施例3および比較例4における正極板の活物質の脱落はほとんど起こらなかったが、比較例2、比較例3の場合には、切断、打ち抜き時に端面での脱落が認められた。

【0040】（電池のエネルギー密度評価）実施例2、実施例3、比較例2、比較例3および比較例4の電池の体積エネルギー密度（Wh/l）を求めた。実施例2の体積エネルギー密度を100とした時の相対比較を表1に示す。

【0041】（電池の安全性評価）実施例2、実施例

3、比較例2、比較例3および比較例4の電池をそれぞれ10個ずつ用意し、750mA（1.5CmA）の一定電流で過充電試験を行い、発煙および発火した電池の\*

\* 数を表1に示す。

【0042】

【表1】

	実施例2	実施例3	比較例2	比較例3	比較例4
体積エネルギー密度の相対比較	100	98	100	—	85
発煙・発火個数	0/10	0/10	9/10	0/10	0/10

【0043】表1より、集電体上に最適な厚さの正温度係数抵抗体機能を持った導電層を有する実施例2及び実施例3の電池は、正温度係数抵抗体機能をもたない比較例2の電池と比較して、過充電時の発煙および発火がおこらなかった。これは、過充電電流により電池の内部抵抗で発生したジュール熱、および活物質自体の発熱により電池温度が急激に上昇した時に、図4の結果が示すように導電層の抵抗が急上昇することにより、活物質と集電体の間を流れる電流が遮断され、充電が停止したためであると考えられる。一方、比較例2の電池は、過充電により電池温度が上昇しても電流が流れつづけるために電池の発熱は収まらず、発熱により電解質シートが熔融し正極と負極が短絡した結果、発煙および発火したものと考えられる。

【0044】そして、比較例4の電池は、集電体上に正温度係数抵抗体機能を持った導電層を有するが、厚みを厚くしても電池の破裂や発火に対する応答性は変わらない上、導電層の厚みが厚いとエネルギー密度が低下するため好ましくない。

【0045】また、実施例2の結果は比較例3と同様に安全性に優れることを示しており、集電体上に正温度係数抵抗体機能をもたせることで、電池の外部に正温度係数抵抗体機能を有する安全部品を接続したのと同様の効果もたらされることが分かった。

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、正極と※

※負極と非水電解質からなる非水系二次電池において、前記正極および／または負極の集電体が、所定温度を超えると抵抗が大きくなる正温度係数抵抗体機能を有する結晶性熱可塑性樹脂と導電剤及び結着剤からなる $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ の導電層で被覆することで、電池の過充電時の発熱によって集電体部の抵抗が増大し、電流を遮断することで電池の破裂や発火を回避することができる。これにより、エネルギー密度の低下やコスト増加を伴うことなく安全性だけでなく、結着性にも優れた高性能な非水系二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水二次電池用正極板の断面図

【図2】本発明の非水二次電池用負極板の断面図

【図3】構成後の電池の断面図

【図4】導電層の体積抵抗率の温度依存性を示す特性図

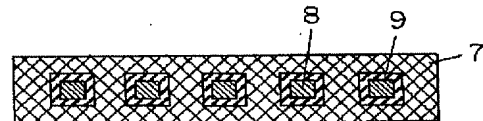
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極活物質層
- 5 正極集電体
- 6 導電層
- 7 負極活物質層
- 8 負極集電体
- 9 導電層

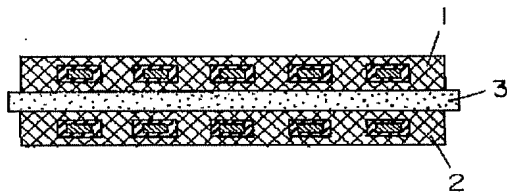
【図1】



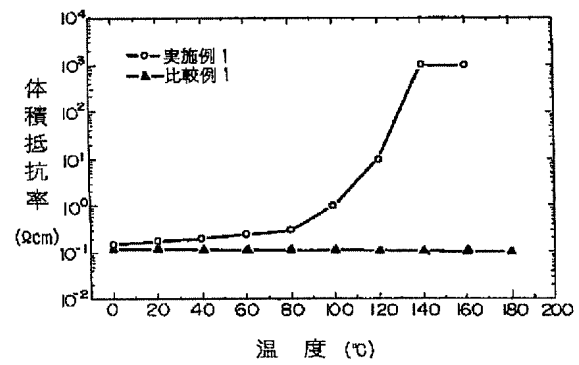
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H017 AA03 BB08 DD00 DD05 DD06  
 EE10 HH03 HH08 HH10  
 5H029 AJ01 AJ12 AK03 AL06 AM03  
 AM05 AM07 CJ22 DJ07 DJ12  
 EJ12 HJ04 HJ14 HJ20  
 5H050 AA01 AA15 BA17 CA08 CB07  
 CB12 DA04 DA09 EA23 EA24  
 GA22 HA14 HA17



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001357854 A**(43) Date of publication of application: **26.12.01**

(51) Int. Cl.

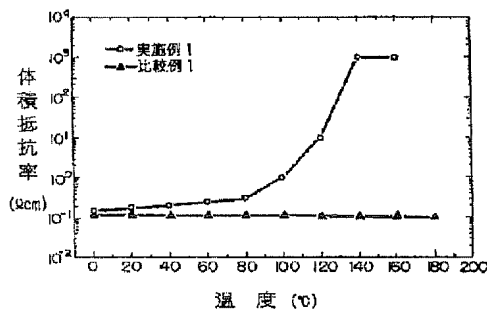
**H01M 4/66****H01M 4/02****H01M 4/62****H01M 10/40**(21) Application number: **2000176417**(22) Date of filing: **13.06.00**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **TSUTSUE MAKOTO  
KONISHI HAJIME**(54) **NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous secondary battery having an excellent safety function in overcharge and excellent in adhesion to a collector and an active material without causing the degradation of volume energy density and the increase of cost.

**SOLUTION:** This battery is composed by using the collector having a positive temperature coefficient resistor function that increases its resistance value when exceeding a predetermined temperature and by covering the collector with a conductive layer comprising a crystalline thermoplastic resin, a conductive agent and a binder.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a nonaqueous secondary battery by which basic constitution is carried out from an anode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte, A nonaqueous secondary battery which it comes to cover with a conductive layer in which a charge collector of said anode and/or a negative electrode contains crystalline thermoplastics and a conducting agent which have a function of a right temperature coefficient resistor which resistance increases with a rise in heat, and a binder, and is characterized by thickness of said conductive layer being 0.1 micrometer - 5.0 micrometers.

[Claim 2] Crystalline thermoplastics is olefin system resin which has the melting point in 100 \*\* - 120 \*\*.

The nonaqueous secondary battery according to claim 1 which will become more than 100-ohmcm if volume resistivity of a charge collector covered with said conductive layer exceeds prescribed temperature.

[Claim 3] The nonaqueous secondary battery according to claim 1 whose binder is polyvinylidene fluoride resin.

Cited document 2  
(D2)



[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a nonaqueous secondary battery, and relates to the nonaqueous secondary battery provided with the charge collector which has a safety feature at the time of overcharge, and a bending function with an active material layer in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for information terminals, such as a cellular phone and a notebook computer, the tendency of small size, a light weight, and slimming down has become strong every year.

Also in the cell which is the power supply, the request of small size, a light weight, and slimming down has become strong.

In such the trend of the world, especially, since a big energy density is obtained as compared with aqueous solution system rechargeable batteries, such as the conventional lead storage battery, a nickel-cadmium battery, and a nickel hydride battery, the rechargeable lithium-ion battery attracts attention.

[0003] However, after a rechargeable lithium-ion battery cuts an active material layer to application, desiccation, rolling, and a prescribed dimension on a charge collector, in the assembly process wound or laminated spirally, the fall of the collecting performance accompanying the exfoliation and omission from a charge collector of an active material has been SUBJECT. As opposed to this SUBJECT, it is indicated by JP, S63-121265, A that forming the conductive coating film which consists of a conductive filler and a binder on a charge collector carries out surface roughening of the collector surface to JP, H4-14756, A and JP, H11-329448, A.

[0004] The lithium polymer secondary battery which used polymer for the separator material holding an electrolyte as the method of slimming down on the other hand, It is indicated by JP, H8-507407, A and characterized by making polymer, an anode, and a negative electrode unify by thermal melting arrival, using the copolymer P (VDF-HFP) of vinylidene fluoride (VDF) and hexafluoropropylene (HFP) as polymer.

[0005] However, since this lithium polymer secondary battery contains a lot of polymer which does not contribute to cell capacity in the anode and the negative electrode, as compared with a rechargeable lithium-ion battery, its cell capacity is low. For this reason, in order to raise the capacity of a lithium polymer secondary battery, it is necessary to reduce the amount of polymer in a polar plate in the unifiable range but, and if the amount of polymer is reduced, the binding property of an active material layer and a charge collector will fall, and SUBJECT that contact resistance increases will arise. As opposed to this SUBJECT, the insulating ghost of a collector surface is removed in a USP No. 5554459 gazette, The method of using the metal charge collector bound with the adhesive conductive polymer presentation, and the method of covering what added the conductive substance to P (VDF-HFP) which is polymer, after removing the insulating ghost of a collector surface are indicated.

[0006] By thus, the thing for which reservation of the safety of a cell will serve as big SUBJECT in connection with this, and safety parts, such as a right temperature coefficient resistor (henceforth a PTC element), will be attached to a cell, for example if the performance of a cell improves and high-energy-density-ization progresses. The safety of a cell is ensured, when resistance of a PTC element goes up rapidly and cuts a circuit substantially according to an abnormal heat generation or an over-current.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the attachment to such a cell of a safety part causes the poor response by delay of heat, or it not only causes the fall of the energy density as a battery pack by the weight of a safety part, and a space, but causes increase of material cost.

[0008]So, giving the characteristic of a right temperature coefficient resistor (following, PTC) to an anode, a negative electrode, or nonaqueous electrolyte is indicated by JP,H11-329503,A. However, in order to give these a PTC characteristic, it is necessary to add a lot of additives which are not contributed to cell capacity, an energy density falls, and it is not desirable.

[0009]On the other hand, although how to join a electron conductive material which has a PTC characteristic to a charge collector is also indicated to JP,H10-241665,A, since the thickness of a electron conductive material is as thick as 50 micrometers, the energy density as the whole cell falls and it is not desirable.

[0010]Then, this invention sets it as the main purpose to provide the highly efficient nonaqueous secondary battery excellent in the safety feature of such a nonaqueous secondary battery, and the binding property of a charge collector and an active material layer, without being accompanied by a fall and cost increase Kuwae of an energy density.

[0011]

[Means for Solving the Problem]What provides a nonaqueous secondary battery which added this invention for solving above-mentioned SUBJECT to crystalline thermoplastics characterized by comprising the following, and it came to cover it with a conductive layer containing a conducting agent and a binder, and set thickness of this conductive layer as 0.1 micrometer - 5.0 micrometers.

Anode.

Negative electrode.

A function as a right temperature coefficient resistor (PTC element) in which resistance increases in connection with a rise in heat in a nonaqueous secondary battery which consists of nonaqueous electrolyte in a charge collector of said anode and/or a negative electrode.

Resistance of a charge collector covered with a conductive layer which consists of crystalline thermoplastics, a conducting agent, and a binder still more preferably is a nonaqueous secondary battery which has a right temperature coefficient resistor which goes up more than 100-ohmcm.

[0012]If temperature in a cell exceeds the melting point of crystalline thermoplastics, crystalline thermoplastics carries out cubical expansion, and in order to tear off contact of the conducting agents currently distributed in a conductive layer, conductivity will fall. As a result, when inside temperature of a cell reaches the melting point of crystalline thermoplastics by generation of heat when a cell was overcharged, resistance of a conductive coating film goes abruptly up, and current between a charge collector and an active material layer is intercepted.

[0013]Since it has a conducting agent and a binder, it also has exfoliation from a charge collector of an active material layer, and an omission preventing function, and, in the case of a lithium-polymer battery using polymer which carries out absorption maintenance of the electrolysis solution especially at an anode and a negative electrode, is effective.

[0014]By as mentioned above, a thing for which a charge collector of an anode

and/or a negative electrode has a right temperature coefficient resistor function according to the nonaqueous secondary battery concerning this invention. Resistance of a charge collector part increases at the time of generation of heat of a cell, and while a burst and ignition of a cell are avoidable by intercepting current, it excels also in a bending function with an active material layer.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an embodiment of the invention is described using figures.

[0016] Below, although a lithium-polymer battery is taken up as an example of the embodiment of the nonaqueous secondary battery of this invention, it is applicable also to nonaqueous secondary batteries other than a lithium-polymer battery.

[0017] Drawing 1, drawing 2, and drawing 3 are a sectional view of the anode used for the nonaqueous secondary battery of this invention, a sectional view of a negative electrode, and a composition sectional view, respectively. The anode 1 comprises the positive pole collector 5 laid under the positive active material layer 4 and the positive active material layer. The negative electrode 2 also comprises the negative pole collector 8 similarly laid under the negative electrode active material layer 7 and the negative electrode active material layer. It is allocated between an anode board and a negative electrode plate, and unites with an anode and a negative electrode by a hot welding method, and the polymer electrolyte 3 becomes a composition sectional view as shown in drawing 3.

[0018] The positive pole collector 5 consists of the foil, punching metal, and expanded metal made from aluminum. In the surface, right temperature coefficient resistor functions which are the carbon system conducting agent and binders which are represented by acetylene black, such as carbon black or graphite, such as polyvinylidene fluoride (PVDF) and polyethylene resin, and polypropylene resin. The conductive layer 6 which consists of crystalline thermoplastic polyolefin resin which it has is applied.

[0019] The negative pole collector 8 consists of the foil, punching metal, and expanded metal made from copper or nickel. The polyvinylidene fluoride (PVDF) which are the carbon system conducting agent and binders which are represented by acetylene black in the surface, such as carbon black or graphite. And the conductive layer 9 which consists of crystalline thermoplastic polyolefin resin which has right temperature coefficient resistor functions, such as polyethylene resin and polypropylene resin, is applied.

[0020] After applying on a charge collector what distributed acetylene black and polyethylene in the N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution of PVDF, for example as a method of forming said conductive layer on a charge collector, dry removal of the NMP of a solvent is carried out.

[0021] In the above-mentioned conductive layer, crystalline thermoplastics and a conducting agent are distributing uniformly, a binder forms the skeleton of a coat, and the conducting agent forms the electric conduction course in mesh shape. However, it is what has the character to expand rapidly if the above-mentioned crystalline thermoplastics exceeds the melting point. Since the crystalline thermoplastics uniformly distributed in the conductive coating film will carry out cubical expansion rapidly, the electric interengagement of comrades will be pulled apart the conductive carbon powder end in a conductive

coating film and an electric conduction course will be divided if the temperature of a conductive layer exceeds the melting point of crystalline thermoplastics, the character in which resistance goes up rapidly is revealed. By generation of heat by the surcharge of a cell, if battery temperature exceeds the melting point of crystalline thermoplastics, resistance between an active material layer and a charge collector will go abruptly up, and current comes to be intercepted by this character.

[0022]After said positive active material layer and a negative electrode active material layer carry out coating of the paste for which an active material, a conducting agent, polymer, and a plasticizer are mixed, for example in organic solvents, such as acetone, to the charge collector in which said conductive layer was formed, directly, they carry out dry removal and produce a solvent. After said polymer electrolyte carries out coating of the paste which mixes polymer and a plasticizer in organic solvents, such as acetone, for example on the film made from polyester, it carries out dry removal and produces a solvent.

[0023]Here, as an active material used for a positive electrode mixture layer, lithium contained metal oxides and metallic sulfide, such as  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}$ , nickel,  $\text{Mn}$ ), are mentioned. As polymer, the copolymer P of PVDF or polyvinylidene fluoride, and hexafluoropropylene (VDF-HFP) is used preferably. As a conducting agent, carbon system conducting agents, such as acetylene black, graphite, and carbon fiber, are mentioned.

[0024]On the other hand, as an active material used for a negative electrode mixture layer, carbon materials, such as graphite which can occlusion emit lithium, carbon black, and activated carbon, a lithium metal, a lithium alloy, etc. are mentioned. As polymer, PVDF or P (VDF-HFP) is used preferably. As a conducting agent, carbon system conducting agents, such as acetylene black, graphite, and carbon fiber, are mentioned.

[0025]Nonaqueous electrolyte is poured in and a cell is produced, after immersing into xylene the composition cell which carried out laminate integration of the anode, negative electrode, and separator which were mentioned above, carrying out extraction removal of the DBP of a plasticizer and drying xylene.

[0026]Here, the nonaqueous electrolyte used for the nonaqueous secondary battery of this invention dissolves an electrolyte into a nonaqueous solvent. As an electrolyte, lithium salt, such as  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ , and  $\text{LiPF}_6$ , is used, for example. On the other hand, as a nonaqueous solvent, what it was independent and was mixed in some numbers is used, for example in nonaqueous solvents, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, diethyl carbonate, dimethyl carbonate, and vinylene carbonate.

[0027]The nonaqueous secondary battery of this invention is constituted combining suitably an above-mentioned anode, a negative electrode, a separator, and nonaqueous electrolyte, and the shape of the cell itself can be applied to arbitrary shape, such as a sheet shaped, cylindrical, a square shape, a coin type, and a button type.

[0028]

[Example]This invention is explained in more detail using working example and a comparative example.

[0029](Working example 1) Add 30 g of carbon system conducting agents of the crystalline polyethylene resin 35g and acetylene black whose melting point is 110 \*\* to 270 g of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solutions (13% of the amount of

solid content) of polyvinylidene fluoride (PVDF), and it kneads with a planetary mixer, Furthermore, 440g of NMP(s) are added, and are diluted, and conductive paste is adjusted. Volume resistivity was 0.15-ohmcm, when this paste was applied on the glass plate, it dried and the conductive layer was formed.

[0030](Working example 2) The conductive paste adjusted in working example 1 was uniformly applied and dried by the die coater or the photogravure coating machine to both sides of the expanded metals of the product made from aluminum, and copper, and the charge collector which carried out covering formation of the 0.5-micrometer-thick conductive layer was produced. The solution which, on the other hand, dissolved the copolymer P(VDF-HFP) 710g of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene in the acetone 11300g, Mix the cobalt acid lithium 10000g, 530 g of acetylene black, and 1100 g of dibutyl phthalate (DBP), and the paste for anodes is adjusted, After applying and drying this by a die coater to both sides of the aluminum collector which carried out covering formation of said conductive layer, it rolls by a roll press and an anode board is produced. The solution which dissolved P(VDF-HFP) 350g in the acetone 3210g similarly, The nodular graphite 2450g, 200 g of carbon fiber, and DBP540g are mixed, and the paste for negative electrodes is adjusted, after applying and drying this by a die coater to both sides of the copper charge collector which carried out covering formation of said conductive layer, it rolls by a roll press, and a negative electrode plate is produced. P(VDF-HFP) 280g is dissolved in the acetone 1440g, the mixed solution which added DBP280g is adjusted, coating of this is carried out by a die coater on polyester film, and a polymer electrolyte sheet is produced. These anodes, a negative electrode, and an electrolyte sheet are laminated as shown in drawing 3, and it lets it pass to a heating roller, and unites with it, and a composition cell is produced.

[0031]The above-mentioned unified composition cell was immersed into xylene, extraction removal of the DBP was carried out, after vacuum drying, it was impregnated, the electrolysis solution was inserted and obturated into the laminate film bag made from aluminum, and the cell of this invention of nominal capacity 500mAh was obtained. Here, the electrolysis solution used what dissolved  $\text{LiPF}_6$  in the mixed solution of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate.

[0032](Working example 3) The cell of working example 3 which has a charge collector of a 5.0-micrometer-thick conductive coat was produced like working example 2.

[0033](Comparative example 1) In 540 g of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solutions (13% of the amount of solid content) of polyvinylidene fluoride (PVDF), acetylene black, 30 g of carbon system conducting agents, such as graphite, are added, and it kneads with a planetary mixer, and further, 220g of NMP(s) are added, and are diluted, and conductive paste is adjusted. Volume resistivity was 0.13-ohmcm, when this paste was applied and dried on the glass plate with the doctor blade and the conductive layer was formed.

[0034](Comparative example 2) The cell of the comparative example 2 which has a charge collector of a 0.5-micrometer-thick conductive coat was produced like working example 2 except having used the conductive paste adjusted by the comparative example 1.

[0035](Comparative example 3) The safety part which has a right temperature coefficient resistor function was connected to the cell of the comparative example 2 in series, this was fixed to the exterior of the laminated bag made

from aluminum on the tape, and it was considered as the cell of the comparative example 3.

[0036](Comparative example 4) The cell of the comparative example 4 which has a charge collector of a 25-micrometer-thick conductive coat was produced like working example 2.

[0037](Evaluation of a right temperature coefficient resistor function) The result of having measured the temperature dependence of the volume resistivity of the conductive layer coat produced by working example 1 and the comparative example 1 using four probes is shown in drawing 4. While the conductive layer of the comparative example 1 shows the tendency for volume resistivity to fall slightly, in connection with a rise in heat so that more clearly than drawing 4, it turns out that the conductive layer of this invention shows a rapid resistance rise, and goes up above 100 \*\* more than 100-ohmcm.

[0038](Binding property of a charge collector and an active material layer) The active material weight per unit area of the anode board of working example 2, working example 3, the comparative example 2, the comparative example 3, and the comparative example 4 is measured immediately after application desiccation, A roll press, cutting, punching, etc. were processed, just before assembling on a cell, it measured further, and it asked for the active material omission rate by the following formula.

Active material omission rate (%) = (front [ an after / application desiccation / active material mass-assembly ] active material mass) / active material mass x100 after application desiccation [0039]Although omission of the active material of the anode board in working example 2, working example 3, and the comparative example 4 hardly took place, when it was the comparative example 2 and the comparative example 3, omission in the end face were accepted at the time of cutting and punching.

[0040](Energy-density evaluation of a cell) It asked for the volume energy density (Wh/l) of the cell of working example 2, working example 3, the comparative example 2, the comparative example 3, and the comparative example 4. A relative comparison when volume energy density of working example 2 is set to 100 is shown in Table 1.

[0041](Safety evaluation of a cell) It prepares ten cells of working example 2, working example 3, the comparative example 2, the comparative example 3, and the comparative example 4 at a time, respectively, and a overcharge examination is done by 750 mA (1.5CmA) constant current, and the number of the cells which fumed and ignited is shown in Table 1.

[0042]

[Table 1]

	実施例 2	実施例 3	比較例 2	比較例 3	比較例 4
体積エネルギー密度の相対比較	100	98	100	-	85
発煙・発火個数	0/10	0/10	9/10	0/10	0/10

[0043]As compared with the cell of the comparative example 2 without a right temperature coefficient resistor function, the emitting smoke and ignition at the time of overcharge did not break out the cell of working example 2 and

working example 3 which has a conductive layer with the right temperature coefficient resistor function of the thickness optimal on a charge collector from Table 1. When battery temperature rises rapidly by the Joule heat generated in the internal resistance of the cell by overcharge current, and generation of heat of the active material itself and resistance of a conductive layer goes abruptly up as the result of drawing 4 shows, this, The current which flows between an active material and a charge collector is intercepted, and it is thought that it is because charge stopped. On the other hand, even if battery temperature rises [ cell / of the comparative example 2 ] by a surcharge, in order that current may continue flowing, it is thought [ which generation of heat of the cell was not settled, but the electrolyte sheet fused it by generation of heat, and the anode and the negative electrode short-circuited ] that it result, fumed and ignited.

[0044]And although the cell of the comparative example 4 has the conductive layer which had a right temperature coefficient resistor function on the charge collector, even if it thickens thickness, since an energy density will fall if the thickness of a conductive layer is thick, it is not preferred [ the response to a burst or ignition of a cell / it does not change, and also ].

[0045]The result of working example 2 is excelling in safety like the comparative example 3 being shown, and giving a right temperature coefficient resistor function on a charge collector, and it turned out that the effect same with having connected the safety part which has a right temperature coefficient resistor function in the exterior of a cell is brought about.

[0046]

[Effect of the Invention]In the nonaqueous secondary battery with which this invention consists of an anode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte as explained above, Because resistance will cover with the conductive layer (0.1 micrometer - 5.0 micrometers) which consists of the crystalline thermoplastics and the conducting agent which have a right temperature coefficient resistor function which becomes large, and a binder if the charge collector of said anode and/or a negative electrode exceeds prescribed temperature. A burst and ignition of a cell are avoidable by resistance of a charge collector part increasing and intercepting current by generation of heat at the time of overcharge of a cell. Thereby, the highly efficient nonaqueous secondary battery excellent not only in safety but the binding property can be provided, without being accompanied by a fall and cost increase Kuwae of an energy density.